perfectION™ Guidebook

perfectION™
Comb Ag/S 複合電極
確実なイオン測定のために

METTLER TOLEDO

Contents

目次

1. はじめに

この取扱説明書には、銀/硫化物イオン選択電極 (ISE) の準備、操作、およびメンテナンスに関する情報が記載されています。また、一般的な測定の手順、電極の特性、および電極の理論についても説明します。銀/硫化物イオン電極を使えば、水溶液中の遊離銀イオンまたは遊離硫化物イオンを素早く簡単かつ正確に、コスト効率に優れた方法で測定することができます。硫化銀 (Ag_2S) は難溶性のため、実質的には、銀イオンと硫化物イオンが溶液中に一緒に存在することはありません。銀/硫化物イオン電極は、低濃度のシアン化物イオンおよびハロゲン類のイオンの滴定にも使用できます。

perfectION™ comb Ag/S_2 複合電極

比較電極と検知電極が 1 つの電極に一体化されているため、必要なサンプルが少量で済み、無駄を減らすことができます。Click & Clear™ 比較液絡部構造により、液絡部の目詰まりを防ぎ、素早く安定した測定を可能にします。

perfectION™ comb Ag/S_2 は、イオンメーター用BNC コネクタ (品番 51344700) およびメトラー・トレド滴定装置用Lemo コネクタ (品番 51344800) の2種類が準備されています。

2. 必要な器具・試薬

1. セブンマルチ卓上型メーターや セブンゴープロ ポータブル型メーターなどのイオンメーター、または Tx (T50、T70、T90) Excellence や G20 Compact 滴定装置などのメトラー・トレド製測定機器。

   BNC コネクタで他社のイオン測定機器に接続して使用可能。

2. perfectION™ comb Ag/S_2 イオン選択電極
3. スターラー （撹拌機）
4. 容量フラスコ、メスシリンダー、ビーカー、およびピペット
   低濃度銀イオン測定には、プラスチック器具が必要です。

5. 蒸留水または脱イオン水
6. 銀/硫化物イオン測定用比較電解液: 比較電解液 B （品番 51344751） を使用してください。この電極には、比較電解液 B が付属しています。この電解液は、多くの銀イオンまたは硫化物イオンの測定および滴定に使用でき、液絡部に発生する拡散電位を低減し、サンプルの銀イオンまたは硫化物イオンによる汚染を最小限に抑えるように調合されています。

   より精密な銀イオンの測定には、比較電解液 C （品番 51344752） を使用することをお勧めします。
   また、より精密な硫化物イオンの測定には、比較電解液 A （品番 51344750） を使用することをお勧めします。
   比較電解液 A および C を使うと、サンプルが違った温度を持つ場合でも時間的に最適な反応が得られます。

7. 校正標準液およびイオン強度調整剤 （ISA）

銀イオン校正標準液と ISA:

銀イオン標準液 1000 mg/L （品番 51344770）

固体メンブラン用イオン強度調整剤（ISA）（品番 51344760）。サンプルおよび標準液のイオン強度を一定に調整します。

調製に関する注意:

- **0.1 mol/L の硝酸銀（$AgNO_3$）標準液** – 試薬グレードの硝酸銀を粉砕して 150 ℃ のオーブンで 1 時間乾燥させます。乾燥した硝酸銀 16.99 g を 1 L 容量フラスコに入れます。蒸留水を少し加えて溶かし、さらにマークされた位置まで蒸留水を加えて希釈します。この溶液は、不透明なボトルに入れて暗所で保管してください。
- **1000 mg/L の銀イオン標準液** – 試薬グレードの硝酸銀を粉砕して 150 ℃ のオーブンで 1 時間乾燥させます。乾燥した硝酸銀 1.57 g を 1 L 容量フラスコに入れます。蒸留水を少し加えて溶かし、さらにマークされた位置まで蒸留水を加えて希釈します。この溶液は、不透明なボトルに入れて暗所で保管してください。
- **低濃度塩化物イオン測定用滴定剤 ： 2.82 x 10^{-3} mol/L $AgNO_3$ （100 mg/L 塩化物イオンに相当）** – 試薬グレードの硝酸銀を粉砕して 150 ℃ のオーブンで 1 時間乾燥させます。乾燥した硝酸銀 0.479 g を 1 L 容量フラスコに入れます。蒸留水を少し加えて溶かし、さらにマークされた位置まで蒸留水を加えて希釈します。この溶液は、不透明なボトルに入れて暗所で保管してください。

硫化物イオン抗酸化溶液、滴定溶液、および校正標準液:

注: 酸化を防ぐために、すべての水を脱気してください。

硫化物イオン抗酸化溶液

硫化物イオン標準液 1000 mg/L （品番 51344781）

硫化物イオン標準液滴定用の 0.1 M の過塩素酸鉛溶液

調製に関する注意:

- 硫化物イオン抗酸化溶液 – 試薬グレードのアスコルビン酸（$C_6H_8O_6$）17 g を 500 mL 容量フラスコに入れます。EDTA を含む 2 mol/L 水酸化ナトリウム (NaOH） 475 mL を加え、すべて溶けるまで十分に撹拌します。
- 試薬グレードの Na_2S•$9H_2O$ 約 100 g を脱気した蒸留水 100 mL に溶かして、飽和硫化ナトリウム原液を調製します。溶液をよく振って混ぜ、一晩置いておきます。溶液は、きつく栓を閉めたボトルに入れ、ドラフトチャンバー内で保管してください。
- 硫化物イオン標準液は毎週調製してください。標準液を調製するには、ピペットで 10 mL の原液を 1 L 容量フラスコに注ぎます。500 mL の硫化物イオン抗酸化溶液を加え、フラスコのマークの位置まで脱気した蒸留水で希釈します。銀/硫化物イオン電極を終点検知の道具として使用して 10 mL の標準液を 0.1 mol/L の過塩素酸鉛溶液で滴定し、次の計算により正確な濃度 C, を特定します。:

  $$C = 3206\ (V_t / V_s)$$

  C = 硫化物イオンの濃度 （mg/L）
  V_t = 終点での滴定剤の容量
  V_s = 標準液の容量 (10 mL）
- 低濃度の硫化物イオン標準液は、毎週調製する標準液を段階希釈して毎日調製してください。10 倍希釈を行うには、10 mL の標準液を 100 mL 容量フラスコに注ぎ、45 mL の硫化物イオン抗酸化溶液を加え、マークの位置まで脱気した蒸留水で希釈します。

3. 電極および測定の準備

電極の準備

検知部から出荷用保護キャップを外します。キャップは保管用に取っておいてください。電極に比較電解液 B または別に特殊な用途に合わせて調製された比較電解液を注入します。

- この電極には、比較電解液 B が付属しています。この電解液は、多くの銀イオンまたは硫化物イオンの測定および滴定に使用でき、液絡部に発生する拡散電位を低減し、サンプルの銀イオンまたは硫化物イオンによる汚染を最小限に抑えるように調合されています。
- 精密な銀イオンの測定には、比較電解液 C を使用することをお勧めします。この比較電解液を使うと、サンプルが違った温度を持つ場合でも時間的に最適な反応が得られます。
- 精密な硫化物イオンの測定には、比較電解液 A を使用することをお勧めします。この比較電解液を使うと、サンプルが違った温度を持つ場合でも時間的に最適な反応が得られます。

電極への電解液注入:

1. 電解液ボトルに注入キャップを取り付け、注ぎ口を垂直に立てます。
2. 注ぎ口を電極の電解液注入口に差し込み、電解液室に少量の電解液を注入します。
   電極を逆さにして O リングを湿らせてから直立にします。
3. 電極を持ち、親指でキャップを押し下げ、電解液数滴を電極から流出させます。

4. 流出確認後電極キャップを放します。シャフトが元の位置に戻らない場合は、O リングが湿っているか確認し、シャフトが元の位置に戻るまで手順 2 ～ 4 を繰り返します。

5. 電解液を注入口の高さまで電極に注入します。

注: 電解液は、毎日電極の使用前に補充してください。適切な流量を確保するには、比較電解液の水位をビーカー内のサンプルの溶液より 2.5 cm 以上高い位置に保つ必要があります。測定の際は、必ず注入口を開けておいてください。

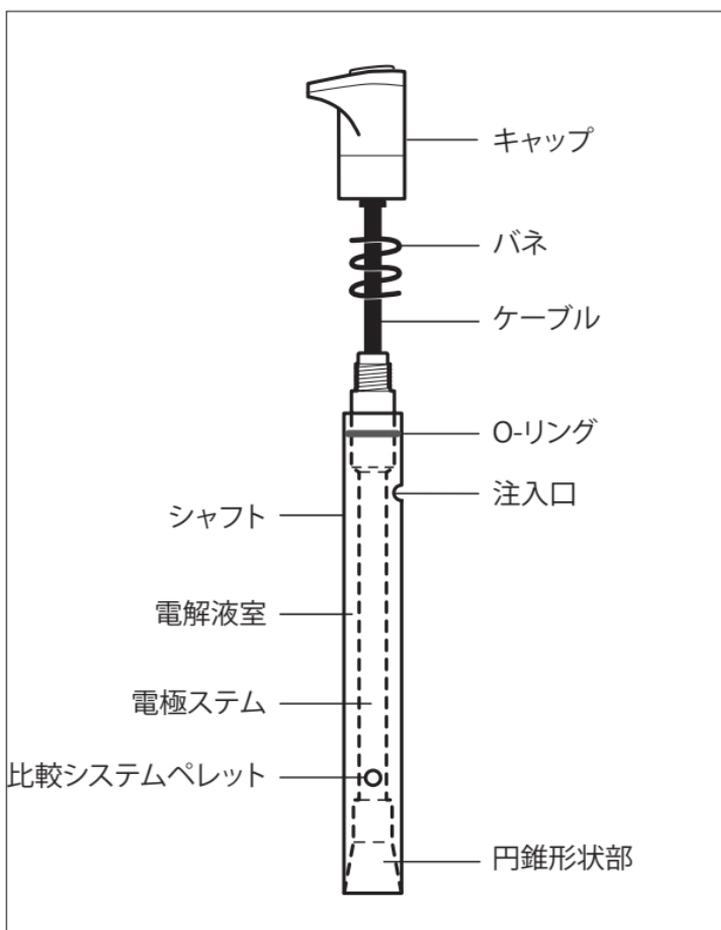



図 1 – perfectION™ comb Ag/S_2 複合電極

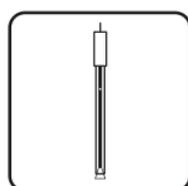
電極の機能チェック（スロープ）

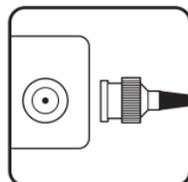
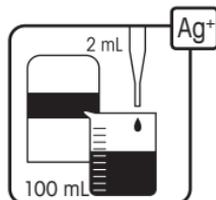
多くのイオンメーターを使ってできる一般的な電極の機能チェックの手順について説明します。

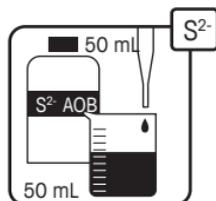
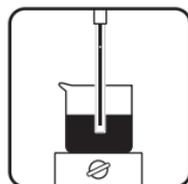
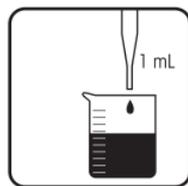
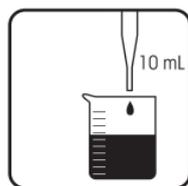
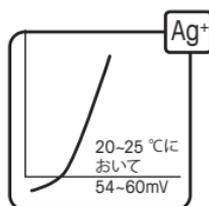
ここでは、電極のスロープを測定します。スロープは、濃度が 10 倍変化した時に観測されるmVの変化として定義されています。スロープ値の確認は、電極の機能をチェックする最善の方法です。

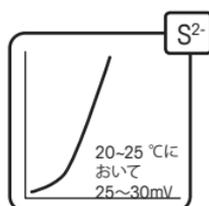
---

1. 電極が乾燥した状態で保管されていた場合は、**「電極の準備」**の節に従って電極を準備します。

---

2. 電極をメーターに接続し、 mV モードに設定します。

---

3. 銀イオン測定の場合 - 100 mL の蒸留水と 2 mL の ISA を 150 mL ビーカーに注ぎ、溶液を十分に攪拌します。0.1 mol/L または 1000 mg/L の銀イオン標準液を使用して以降の手順を実行します。

   硫化物イオン測定の場合 - 50 mL の蒸留水と 50 mL の硫化物イオン抗酸化溶液を 150 mL ビーカーに注ぎ、溶液を十分に攪拌します。100 mg/L の硫化物イオン標準液を使用して以降の手順を実行します。

---

4. 電極を蒸留水で洗浄し、手順 3 で調製した溶液に浸します。

5. 適切な種類と濃度の標準液を選択します。ピペットで 1 mL の標準液をビーカーに加え、十分に攪拌します。表示される測定値が安定したら、電位 (mV) を記録します。

6. ピペットで同じ標準液 10 mL を同じビーカーに注ぎ、十分に攪拌します。表示される測定値が安定したら、電位 (mV) を記録します。

7. 銀イオン測定の場合 – 液温が 20 ～ 25 ℃ の場合、最初の電位と 2 番目の電位の差は 54 ～ 60 mV になります。

硫化物イオン測定の場合 – 液温が 20 ～ 25 ℃ の場合、最初の電位と 2 番目の電位の差は 25 ～ 30 mV になります。

電位の差がこの範囲に収まらない場合は、**「トラブルシューティング」**の節を参照してください。

サンプルの条件

銀/硫化物イオン電極のエポキシ本体は、無機溶液に対する耐性があります。電極は、メタノールまたはエタノールを含む溶液でも一時的であれば使用可能です。

溶液の温度は 100 ℃ 未満である必要があり、サンプルおよび標準液は同じ温度でなければなりません。

銀イオンサンプルは、水酸化物イオンとの反応を防ぐために、1 mol/L の HNO_3 で pH 8 未満に酸性化してください。硫化物イオンサンプルは、HS- および H_2S 化合物が S^{2-} に変換されるように、硫化物イオン抗酸化溶液で pH 12 以上に保ってください。

銀イオンサンプル中には溶解水銀化合物が存在してはいけません。硫化物イオンサンプルについては、HgS および Hg_2S に水溶性がないため、溶解水銀イオンの存在を心配する必要はありません。

測定のヒント

濃度は、モル/リットル （mol/L）、ミリグラム/リットル（mg/L、ppm）、または任意の濃度単位で測定できます。

表 1 – 銀イオン濃度単位の換算係数

モル/リットル (mol/L)	銀イオン(Ag^+)濃度 mg/L
1.0	107900
10^{-1}	10790
10^{-2}	1079
10^{-3}	107.9
9.27×10^{-6}	1

表 2 – 硫化物イオン濃度単位の換算係数

モル/リットル（mol/L）	硫化物イオン (S^{2-})濃度
1.0	32060
10^{-1}	3206
10^{-2}	320.6
10^{-3}	32.06
3.12×10^{-5}	1

- 測定中は、すべての標準液およびサンプルは、一定の同じ速さで攪拌してください。
- 校正には、必ず新しい標準液を使用してください。
- サンプルのキャリーオーバーによるサンプル間の汚染が起こらないよう測定と測定の間に、必ず蒸留水で電極を洗浄してください。余分な水気は取り除いてください。<注意> 電極の検知膜を拭いたり擦ったりしないでください。
- 正確に測定できるよう、標準液とサンプルはすべて同じ温度にしてください。
- マグネチックスターラーからサンプル溶液への熱伝導による測定値の不安定化を防ぐために、スターラーとビーカーの間に発泡スチロールやダンボールなどの熱を遮断するものをはさんでください。

- 2 時間おきに、電極の校正が有効か次の方法で確認してください。校正に使用した最低濃度の標準液を再度用意して、値を測定します。
  値の変化が 2%（銀イオン測定）または 4%（硫化物イオン測定）を超えた場合は、電極の再校正を行ってください。

- 溶液に電極を浸した後に、電極のメンブランに気泡が付着していないか確認してください。付着している場合は、電極を溶液に再度浸し、軽くたたいて気泡を取り除いてください。

- 高イオン強度のサンプルを測定する場合、標準液もサンプルと同様のイオン強度（銀イオンもしくは硫化物イオンを除く）を持つよう準備してください。

- 銀イオンであっても硫化物イオンであっても、サンプルの濃度が 1 mol/L を超える場合は、測定前に希釈してください。

- 比較電解液の流出が一定におきるように、測定中は再注入口のカバーを開けておいてください。

- 電極を浮遊物の多い濁液や泥水などのサンプルまたは粘性の高いサンプルで使用した場合、また電極の反応が遅くなった場合などは、まず電極の電解液室内を完全に空にします。そして、液絡部を開いたまま、液絡部を蒸留水で洗い流してください。再び電解液室内から水を完全に除き、新しい電解液で満たします。電極キャップを押し下げ、電解液数滴を液絡部から流出させ、流出分の電解液を補給します。

- 校正および測定は、濃度の一番低い標準液またはサンプルから開始してください。

電極の保管とメンテナンス

電極の保管

次の測定を 1 週間以内におこなう場合は、蒸留水に比較電解液数滴を加えた溶液に電極を浸して保管してください。
電極内の電解液が蒸発しないように御注意ください。蒸発すると結晶化して測定ができなくなります。

測定を 1 週間以上おこなわない場合は、電極内の電解液を排出し、電解液室を蒸留水で洗い流し、検知膜に出荷用保護キャップをかぶせて乾燥した場所で保管してください。

銀/硫化物イオン複合電極の検知面の研磨

電極の固体検知メンブランは時間とともに劣化します。劣化は、ドリフト、再現性の低下、低濃度サンプルでの反応の損失の原因となります。電極の機能は、メンブランを研磨ストリップで磨くことにより回復させることができます。研磨ストリップは、メンブランが欠けたり付着物で覆われたりしている場合にも使用できます。

1. 研磨ストリップを 2.5 cm 切り取ります。
2. メンブランを上に向けて電極を手で支えます。
3. メンブランに蒸留水数滴を落とします。
4. 研磨ストリップの粗い面を下に向けてメンブランにあて、指で軽く押さえます。
5. 電極を約 30 秒間回転させて研磨します。
6. 電極を蒸留水で洗浄し、1 mg/L または 10^{-5} mol/L の銀イオン標準液に約 2 分間浸します。

銀/硫化物イオン複合電極の洗浄

電極のシャフトの内側やシャフト内の電極ステム先端のメンブランの付いた円錐形状部にサンプルまたは沈殿物が付着した場合は、電解液または蒸留水で洗い流してください。

1. 電極本体を片手で支え、親指で電極キャップを押し下げて、電極内の溶液を排出します。電解液室からすべての電解液が排出されるまで、キャップを押し下げます。
2. 電極を蒸留水で満たし、電解液室から水がすべて排出されるまでキャップを押し下げます。
3. 電極の再注入口まで新しい電解液で満たします。キャップを押し下げ、電解液数滴を電極から排出し、排出分の電解液を補給します。

銀/硫化物イオン複合電極の分解

注: 通常、分解は必要ありません。徹底した洗浄が必要な場合を除き、行わないでください。

1. 電極を傾け、電解液で電極ステムの O リングを湿らせます。電極本体を片手で支え、親指で電極キャップを押し下げて、電解液室内の溶液を排出します。
2. 電極頭部のキャップを反時計回りに回し、キャップとバネをケーブル側にスライドさせます。
3. シャフトをおさえ、ケーブルをゆっくりとシャフト内に押入れ、シャフトから電極ステムを押し出します。
4. 清浄な柔らかいティッシュペーパーを使用して円錐形状部をつかみ、ゆっくりとシャフトからステムを引き出します。電極ステム上の比較システムペレットに触れないよう注意してください。触れた場合、ペレットが損傷する可能性があります。電極ステムおよびシャフト全体を蒸留水で洗い、空気乾燥させます。

電極の再組み立て

1. 1.電極本体の Oリングに電解液を 1 滴落として湿らせます。電極ステムをシャフトに差し込みます。
2. 2.円錐形状部の底面近くの側面と角度を持ったシャフトの先端がきっちりとはまるまで、ゆっくりとまわしてステムをシャフトに収めます。
3. 3.電極ステムにバネをのせ、キャップをまわして止めます。電極を電解液で再度満たします。

段階希釈

段階希釈は、標準液を調製するのに最も簡単な方法です。
段階希釈では、ガラス製容量器具で最初の標準液を希釈して第 2 段階の標準液を調製します。同様に、第 2 段階の標準液を希釈して第 3 段階の標準液を調製します。希望の範囲の標準液が調製できるまで、この操作を繰り返します。

1. **100 mg/L の標準液の調製** – ピペットで 1000 mg/L の標準液 10 mL を 100 mL 容量フラスコに注ぎます。マークの位置まで脱イオン水で希釈し、よく混ぜます。
2. **10 mg/L の標準液の調製** – ピペットで 100 mg/L の標準液 10 mL を 100 mL 容量フラスコに注ぎます。マークの位置まで脱イオン水で希釈し、よく混ぜます。
3. **1 mg/L の標準液の調製** – ピペットで 10 mg/L の標準液 10 mL を 100 mL 容量フラスコに注ぎます。マークの位置まで脱イオン水で希釈し、よく混ぜます。

異なる濃度の標準液を調製する場合は、以下の式を使用します:

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$$

C_1 = 元の標準液の濃度
V_1 = 元の標準液の容量
C_2 = 希釈後の標準液の濃度
V_2 = 希釈後の標準液の容量

たとえば、1 mg/L の銀イオン標準液 100 mL を 100 mg/L の銀イオン標準液から調製する場合は、次のようになります:

C_1 = 100 mg/L の銀イオン
V_1 = 未知
C_2 = 1 mg/L の銀イオン
V_2 = 100 mL
100 mg/L $\cdot$ V_1 = 1 mg/L $\cdot$ 100 mL
V_1 = (1 mg/L $\cdot$ 100 mL) / 100 mg/L = 1 mL

1 mg/L の銀イオン標準液を調製するには、ピペットで 100 mg/L の銀イオン標準液 1 mL を 100 mL 容量フラスコに注ぎます。マークの位置まで脱イオン水で希釈し、よく混ぜます。

4. 測定分析法

濃度を測定するには、様々な方法があります。ここでは、それらについて説明します。

直接校正法 は、多数のサンプルを測定する場合に適した簡単な方法です。測定は各サンプル1回しか必要ありません。校正は、段階希釈で準備した一連の標準液を使用して行います。
サンプルの濃度は、標準液と比較して特定します。サンプルと標準液のイオン強度が同様になるように、すべての溶液に ISA または硫化物イオン抗酸化溶液を加えます。

増分法 は、校正をせずに、サンプルの濃度を測定できる便利な方法です。直接校正法と同様に、任意の濃度単位を使用できます。
次にいくつかの増分法について説明します。これらの方法は、過剰な（50 ～ 100 倍）錯化剤が存在する場合でも対象イオンの総イオン濃度を測定できます。

- **既知量添加法**は、濃度の低いサンプルの測定、直接校正法の結果の確認（錯化剤が存在しない場合）、過剰な錯化剤が存在する状況での総イオン濃度の測定に役立ちます。電極をサンプルに浸し、測定するイオンを含む標準液の一定量をサンプルに加えます。標準液添加前と添加後の電位の変化から、元のサンプルの濃度を特定します。
- **既知量削減法** は、簡易的におこなう滴定として有効です。また、安定した標準液が存在しない場合の測定にも役立ちます。ただし、標準液とサンプルの化学量比が分かっている必要があります。既知量削減法では、測定対象イオンを検知する電極を使用します。標準液には、サンプルと完全に既知の化学量比で反応する種の、安定した試薬を用意することが必要です。

- **サンプル添加法** は、可溶性の固体サンプル、粘性の高いサンプル、少量のサンプルまたは非常に高濃度のサンプルを測定するためによく使用されます。また、複雑なサンプルの組成の影響を軽減したり、またはサンプルの温度変化の影響を軽減したりするためにも使用します。この方法は、低濃度のサンプルの測定には適していませんが、錯化剤が存在していても総濃度の測定が可能です。測定対象のイオンを含む標準液に電極を浸し、サンプルの一定量を標準液に加えます。サンプル添加前と添加後の電位の変化から、サンプルの濃度を特定します。

- **サンプル削減法** は、測定に直接使用できる電極が存在しないイオンの測定に使用します。電極で検知可能で濃度を知りたいイオンと反応するイオンを含む溶液に、電極を浸します。サンプルが少量の場合、安定した標準液の調製が困難なサンプルである場合、粘性が高いか非常に高濃度のサンプルを測定する場合に役立ちます。この方法は、濃度の低いサンプルには適しません。また、この方法を利用する場合、標準液とサンプルの反応時の化学量比が明らかでなければなりません。

- **滴定** は、測定の対象となっているイオン、すなわち銀イオンもしくは硫化物イオンと反応する滴定剤をサンプル溶液に加えていくことにより銀イオンもしくは硫化物イオンの濃度を測定する定量分析法です。検知電極を使用すれば、滴定の終点を判断することができます。特にイオン選択電極は、サンプルの色や濁度の影響を受けないため、終点検知の道具として有用です。滴定の精度は、直接校正法の約 10 倍です。

- **指示薬滴定法** は、測定に直接使用できる電極が存在しないイオンの測定に使用します。この方法では、電極によって、滴定前にサンプルに加えられた対象の試薬を検知します。銀/硫化物イオン電極を使用して 0.03 mg/L を下限とする低濃度のシアン化物イオンを測定する手順については、「低濃度シアン化物イオン指示薬測定法」の節で説明します。

銀イオンの測定分析

直接校正法

ここで説明する測定法は、サンプル中の銀イオンが中～高濃度の測定をする際にお勧めします。すべてのサンプルは、電極の直線測定領域内にある必要があります。すなわち銀イオン濃度が 0.5 mg/L（$AgNO_3$ 換算で 4.6×10^{-6} mol/L）を超えていなければなりません。

準備

1. **「電極の準備」**の節に記載の通りに電極を準備します。
2. 電極をメーターに接続します。
3. 標準液は、予測されるサンプルの濃度の範囲をカバーし、10倍の濃度差を持つ最低2種類以上を準備します。標準液は、分析の目的に合わせて任意の濃度単位で準備できます。標準液の調製方法については、**「段階希釈」**の節を参照してください。測定をおこなう際、すべての標準液とサンプルが同じ温度になるようにしてください。電極の反応に対する温度依存の詳細については、**「温度依存」**の節を参照してください。

   総イオン強度が 0.1 mol/L 以上の高イオン強度サンプルの場合は、サンプルと同様の組成と総イオン強度（ただし銀イオンを除く）を持つ標準液を調製してください。

   すべての銀サンプルおよび標準液は、光を避けて保管してください。

一般的な銀イオンの校正曲線

直接校正法では、校正曲線は、メーターに構成させるか片対数グラフ用紙上で作成します。対数（横）軸の濃度に対して、電極で測定した標準液の電位を比例（縦）軸にデータをとります。曲線の直線領域では、校正曲線を決定するために最低限必要な標準液の種類は 2 種類です。非直線領域では、さらに多くの校正点が必要になります。

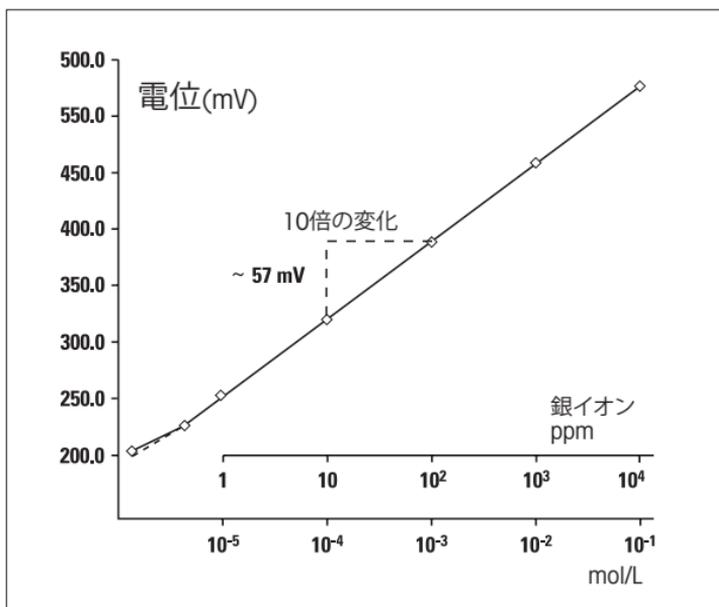



図 2 – 典型的な銀イオンの校正曲線

イオンメーターを使用した直接校正法

注: メーターの使用方法の詳細については、メーターの取扱説明書を参照してください。

1. 濃度が低い方の標準液 100 mL と 2 mL の ISA を 150 mL ビーカーに注ぎ、溶液が均一に混ざるよう十分に攪拌します。
2. 電極を蒸留水で洗浄し、水分をきれいな紙や布に吸わせて取り除き、手順1で準備した標準液が入ったビーカーに浸して校正を始めます。測定値が安定したら、メーターの取扱説明書の手順に従って標準液の値が表示されるようにメーターを調整します。
3. 濃度が高い方の標準液 100 mL と 2 mL の ISA を 150 mL ビーカーに注ぎ、溶液を十分に攪拌します。
4. 電極を蒸留水で洗浄し、水分を取り除き、手順3で準備した標準液が入ったビーカーに浸して校正を始めます。測定値が安定したらメーターの取扱説明書の説明に従って今の標準液の値が表示されるようにメーターを調整します。
5. 得られた結果からスロープ値を計算（高濃度ー低濃度）します。標準液が 20 ～ 25 ℃ の場合、スロープは 54 ～ 60 mV になります。
6. 100 mL のサンプルと 2 mL の ISA をきれいな 150 mL ビーカーに注ぎ、溶液を十分に攪拌します。
7. 電極を蒸留水で洗浄し、水分を取り除き、サンプルに浸し測定を開始します。サンプルの濃度がメーターに表示されます。

注: 標準液またはサンプルと ISA の比が変わらなければ、これより少量でも構いません。たとえば、50 mL の標準液またはサンプルでは、1 mL の ISA を加えます。

mV 測定のメーターを使用した直接校正法

1. メーターを mV モードに設定します。
2. 濃度が低い方の標準液 100 mL と2 mL の ISA を　150 mL ビーカーに注ぎ、溶液が均一に混ざるよう十分に攪拌します。
3. 電極を蒸留水で洗浄し、水分をきれいな紙や布に吸わせて取り除き、手順2で準備した標準液が入ったビーカーに浸して測定を始めます。測定値が安定したら、標準液の濃度とそのmV値を記録します。
4. 次に濃度が高い方の標準液 100 mL と2 mL の ISAを 150 mL ビーカーに注ぎ、溶液を十分に攪拌します。
5. 電極を蒸留水で洗浄し、水分を取り除き、手順4で準備した標準液が入ったビーカーに浸して測定を始めます。測定値が安定したら、標準液の濃度とそのmV 値を記録します。
6. 片対数グラフ用紙を使用して、線形軸（縦）にmV値、対数軸（横）に標準液の濃度をとり、校正曲線を作成します。
7. サンプル 100 mL と2 mL の ISA を　150 mL ビーカーに注ぎ、溶液を十分に攪拌します。
8. 電極を蒸留水で洗浄し、水分を取り除き、ビーカーに浸して測定を始めます。測定値が安定したら、mV 値を記録します。
9. 手順 6 で作成した校正曲線を使用して、未知のサンプル濃度を特定します。

注: 標準液またはサンプルと ISA の比が変わらなければ、これより少量でも構いません。たとえば、50 mL の標準液またはサンプルには、1 mL の ISA を加えます。

低濃度測定法

ここで紹介する方法は、銀イオン濃度が 0.5 mg/L（4.6 x 10^{-6} mol/L）未満の溶液を測定する際に使用します。銀イオン濃度が低く、総イオン強度が高い溶液の場合、サンプルと同様の組成と総イオン強度（ただし銀イオンを除く）を持つ標準液を調製して、同じ手順を実行します。正確な結果を得るには、次の条件が満たされている必要があります。

- 予測されるサンプル濃度範囲をカバーした、少なくとも 3 種類の濃度の校正標準液を調製してください。
- 標準液およびサンプルには、必ず低濃度 ISA （23ページ参照）を使用してください。
- 低濃度の銀イオン測定には、必ずプラスチック器具を使用してください。
- 電極が安定するまで十分な時間をとってください。低濃度測定には、長い反応時間が必要です。
- すべての標準液およびサンプルは、一定の同じ速さで撹拌してください。

低濃度測定法の準備

1. **「電極の準備」**の節に記載の通りに電極を準備します。
2. 電極をメーターに接続します。メーターを mV モードに設定します。
3. ピペットで 20 mL の ISA を 100 mL 容量フラスコに注ぎ、マークの位置まで蒸留水で希釈して、低濃度 ISA を調製します。低濃度 ISA は、低濃度測定の場合のみ使用してください。
4. 10 mg/L の銀イオン標準液または 10^{-4} mol/L の銀イオン標準液を使用してください。

低濃度校正と測定

1. 100 mL の蒸留水と 1 mL の低濃度 ISA を 150 mL ビーカーに注ぎます。
2. 電極を蒸留水で洗浄し、水分をきれいな紙や布に吸わせて取り除き、ビーカーに浸します。溶液をしっかりと攪拌します。
3. **表 3** に示す順番に従って、10 mg/L または 10^{-4} mol/L の銀イオン標準液と低濃度 ISA をビーカーに加えていきます。加えるごとに、安定したmV測定値を記録します。
4. 4.片対数グラフ用紙に、比例軸（縦）にmV値、対数軸（横）に標準液の濃度をとり、校正曲線を作成します。校正曲線は、毎日新しい標準液を使用して作成してください。
5. サンプル 100 mL と低濃度 ISA 1 mL を 150 mL ビーカーに注ぎます。電極を蒸留水で洗浄し、水分を取り除き、サンプルに浸します。
6. 溶液を十分に攪拌します。測定値が安定したら、その mV 値を記録します。
7. 低濃度の校正曲線を使用して、サンプル濃度を特定します。

表 3 – 低濃度測定用の校正曲線
100 mL の蒸留水および 1 mL の低濃度 ISA に加える低濃度 ISA を含んだ標準液の量

手順	ピペットサイズ	追加容量	濃度（mg/L）	mol/L
1	1 mL	0.1 mL	0.01	1.0×10^{-7}
2	1 mL	0.3 mL	0.04	4.0×10^{-7}
3	1 mL	0.6 mL	0.10	1.0×10^{-6}
4	2 mL	2.0 mL	0.30	3.0×10^{-6}

既知量添加法

既知量添加法は、校正曲線が必要ないため、電極の直線測定領域（銀イオン濃度が 0.5 mg/L を超える）のサンプルを測定する場合に便利です。また、この方法では、直接校正法の結果を確認したり、過剰な錯化剤が存在する場合での総イオン濃度を測定したりすることも可能です。標準液を加える前と後にサンプルの電位を測定します。正確な結果を得るには、次の条件が満たされている必要があります。

- 追加後に、濃度が約 2 倍になるようにしてください。
- サンプル濃度は予想される結果の 3 倍以内でなければなりません。
- 錯化剤がまったく存在しない状態か、もしくは錯化剤が過剰に存在している状態でなければなりません。
- 非錯イオンと錯イオンの比が標準液の追加によって変化してはなりません。
- サンプルおよび標準液はすべて同じ温度にしてください。

既知量添加法の準備

1. 「電極の準備」の節に記載の通りに電極を準備します。
2. 電極をメーターに接続します。
3. サンプルに加えるとサンプルの銀イオン濃度が 2 倍になる標準液を調製します。ガイドラインについては、表 4 を参照してください。
4. 「電極の機能チェック（スロープ）」の節の手順に従って、電極のスロープを特定します。
5. 電極を蒸留水で洗浄します。

表 4 – 既知量添加法のガイドライン

追加する容量	標準液の濃度
1 mL	サンプル濃度の 100 倍
5 mL	サンプル濃度の 20 倍
10 mL*	サンプル濃度の 10 倍

*最も扱いやすい容量

既知量添加モード対応のメーターを使用した既知量添加法

注: メーターの使用方法の詳細については、メーターの取扱説明書を参照してください。

1. 既知量添加モードで測定するようにメーターを設定します。
2. 100 mL のサンプルと 2 mL の ISA をビーカーに注ぎます。電極を蒸留水で洗浄し、サンプルに浸し、十分に攪拌します。
3. 測定値が安定したら、必要に応じて、メーターの取扱説明書に従ってメーターを調整します。
4. ピペットで適切な容量の標準液をビーカーに加え、溶液を十分に攪拌します。
5. 測定値が安定したら、サンプル濃度を記録します。

mV 測定のメーターを使用した既知量添加法

1. メーターを相対mVモードに設定します。相対mVモードを使用できない場合は、mVモードを使用します。
2. 100 mL のサンプルと 2 mL の ISA を 150 mL ビーカーに注ぎ、十分に攪拌します。
3. 電極を蒸留水で洗浄し、水分をきれいな紙や布に吸わせて取り除き、ビーカーに浸し測定を開始します。測定値が安定したら、実際の mV 値を記録します。
4. ピペットで適切な容量の標準液をビーカーに加え、溶液を十分に攪拌します。
5. 測定値が安定したら、mV 値を記録します。ここで得た測定値から手順3で得た測定値を差し引き、ΔE を計算します。
6. **表 5** を使用して、電位変化 ΔE に対応する Q （濃度比）の値を特定します。元のサンプル濃度を特定するには、次の式を使用します:

$$C_{\text{サンプル}} = Q \cdot C_{\text{標準液}}$$

$C_{\text{標準液}}$ = 標準液濃度
$C_{\text{サンプル}}$ = サンプル濃度
Q = **表 5** から得られた濃度比の値

表の濃度比 (Q) の値は、10% の容量変化について計算されています。スロープおよび容量変化が異なる場合の Q の計算式は、次のとおりです。

$$Q = (p \cdot r) / [(1 + p) \cdot 10^{\Delta E/S}]-1$$

Q = **表 5** から得られた濃度比の値
ΔE = $E_2 - E_1$　E_1=測定電位1　E_2=測定電位2
S = 電極のスロープ
p = 標準液の容量/サンプルおよび ISA の容量
r = サンプルおよび ISA の容量/サンプルの容量

表 5 – 容量変化が10%の時の濃度比 Qの値 (25℃のとき)
スロープ(列の頭)の単位は (mV)/(10倍の濃度変化)

ΔE	Q 濃度比			
	57.2	58.2	59.2	60.1
5.0	0.2917	0.2957	0.2996	0.3031
5.2	0.2827	0.2867	0.2906	0.2940
5.4	0.2742	0.2781	0.2820	0.2854
5.6	0.2662	0.2700	0.2738	0.2772
5.8	0.2585	0.2623	0.2660	0.2693
6.0	0.2512	0.2550	0.2586	0.2619
6.2	0.2443	0.2480	0.2516	0.2548
6.4	0.2377	0.2413	0.2449	0.2480
6.6	0.2314	0.2349	0.2384	0.2416
6.8	0.2253	0.2288	0.2323	0.2354
7.0	0.2196	0.2230	0.2264	0.2295
7.2	0.2140	0.2174	0.2208	0.2238
7.4	0.2087	0.2121	0.2154	0.2184
7.6	0.2037	0.2070	0.2102	0.2131
7.8	0.1988	0.2020	0.2052	0.2081
8.0	0.1941	0.1973	0.2005	0.2033
8.2	0.1896	0.1927	0.1959	0.1987
8.4	0.1852	0.1884	0.1914	0.1942
8.6	0.1811	0.1841	0.1872	0.1899
8.8	0.1770	0.1801	0.1831	0.1858
9.0	0.1732	0.1762	0.1791	0.1818
9.2	0.1694	0.1724	0.1753	0.1779
9.4	0.1658	0.1687	0.1716	0.1742
9.6	0.1623	0.1652	0.1680	0.1706
9.8	0.1590	0.1618	0.1646	0.1671
10.0	0.1557	0.1585	0.1613	0.1638
10.2	0.1525	0.1553	0.1580	0.1605
10.4	0.1495	0.1522	0.1549	0.1573
10.6	0.1465	0.1492	0.1519	0.1543
10.8	0.1437	0.1463	0.1490	0.1513
11.0	0.1409	0.1435	0.1461	0.1485
11.2	0.1382	0.1408	0.1434	0.1457
11.4	0.1356	0.1382	0.1407	0.1430
11.6	0.1331	0.1356	0.1381	0.1404
11.8	0.1306	0.1331	0.1356	0.1378
12.0	0.1282	0.1307	0.1331	0.1353
12.2	0.1259	0.1283	0.1308	0.1329
12.4	0.1236	0.1260	0.1284	0.1306
12.6	0.1214	0.1238	0.1262	0.1283
12.8	0.1193	0.1217	0.1240	0.1261
13.0	0.1172	0.1195	0.1219	0.1239
13.2	0.1152	0.1175	0.1198	0.1218
13.4	0.1132	0.1155	0.1178	0.1198
13.6	0.1113	0.1136	0.1158	0.1178
13.8	0.1094	0.1117	0.1139	0.1159
14.0	0.1076	0.1098	0.1120	0.1140
14.2	0.1058	0.1080	0.1102	0.1121
14.4	0.1041	0.1063	0.1084	0.1103
14.6	0.1024	0.1045	0.1067	0.1086
14.8	0.1008	0.1029	0.1050	0.1069
15.0	0.0992	0.1012	0.1033	0.1052
15.5	0.0953	0.0973	0.0994	0.1012
16.0	0.0917	0.0936	0.0956	0.0974
16.5	0.0882	0.0902	0.0921	0.0938
17.0	0.0850	0.0869	0.0887	0.0904
17.5	0.0819	0.0837	0.0856	0.0872
18.0	0.0790	0.0808	0.0825	0.0841
18.5	0.0762	0.0779	0.0797	0.0813
19.0	0.0736	0.0753	0.0770	0.0785
19.5	0.0711	0.0727	0.0744	0.0759
20.0	0.0687	0.0703	0.0719	0.0734
20.5	0.0664	0.0680	0.0696	0.0710
21.0	0.0642	0.0658	0.0673	0.0687
21.5	0.0621	0.0637	0.0652	0.0666
22.0	0.0602	0.0617	0.0631	0.0645

ΔE	Q 濃度比			
	57.2	58.2	59.2	60.1
22.5	0.0583	0.0597	0.0612	0.0625
23.0	0.0564	0.0579	0.0593	0.0606
23.5	0.0547	0.0561	0.0575	0.0588
24.0	0.0530	0.0544	0.0558	0.0570
24.5	0.0514	0.0528	0.0541	0.0553
25.0	0.0499	0.0512	0.0525	0.0537
25.5	0.0484	0.0497	0.0510	0.0522
26.0	0.0470	0.0483	0.0495	0.0507
26.5	0.0456	0.0469	0.0481	0.0492
27.0	0.0443	0.0455	0.0468	0.0479
27.5	0.0431	0.0443	0.0455	0.0465
28.0	0.0419	0.0430	0.0442	0.0452
28.5	0.0407	0.0418	0.0430	0.0440
29.0	0.0395	0.0407	0.0418	0.0428
29.5	0.0385	0.0396	0.0407	0.0417
30.0	0.0374	0.0385	0.0396	0.0406
30.5	0.0364	0.0375	0.0385	0.0395
31.0	0.0354	0.0365	0.0375	0.0384
31.5	0.0345	0.0355	0.0365	0.0374
32.0	0.0335	0.0345	0.0356	0.0365
32.5	0.0327	0.0336	0.0346	0.0355
33.0	0.0318	0.0328	0.0337	0.0346
33.5	0.0310	0.0319	0.0329	0.0337
34.0	0.0302	0.0311	0.0320	0.0329
34.5	0.0294	0.0303	0.0312	0.0321
35.0	0.0286	0.0295	0.0305	0.0313
35.5	0.0279	0.0288	0.0297	0.0305
36.0	0.0272	0.0281	0.0290	0.0298
36.5	0.0265	0.0274	0.0282	0.0290
37.0	0.0258	0.0267	0.0275	0.0283
37.5	0.0252	0.0260	0.0269	0.0276
38.0	0.0246	0.0254	0.0262	0.0270
38.5	0.0240	0.0248	0.0256	0.0263
39.0	0.0234	0.0242	0.0250	0.0257
39.5	0.0228	0.0236	0.0244	0.0251
40.0	0.0223	0.0230	0.0238	0.0245
40.5	0.0217	0.0225	0.0232	0.0239
41.0	0.0212	0.0219	0.0227	0.0234
41.5	0.0207	0.0214	0.0221	0.0228
42.0	0.0202	0.0209	0.0216	0.0223
42.5	0.0197	0.0204	0.0211	0.0218
43.0	0.0192	0.0199	0.0206	0.0213
43.5	0.0188	0.0195	0.0202	0.0208
44.0	0.0183	0.0190	0.0197	0.0203
44.5	0.0179	0.0186	0.0192	0.0198
45.0	0.0175	0.0181	0.0188	0.0194
45.5	0.0171	0.0177	0.0184	0.0190
46.0	0.0167	0.0173	0.0179	0.0185
46.5	0.0163	0.0169	0.0175	0.0181
47.0	0.0159	0.0165	0.0171	0.0177
47.5	0.0156	0.0162	0.0168	0.0173
48.0	0.0152	0.0158	0.0164	0.0169
48.5	0.0148	0.0154	0.0160	0.0166
49.0	0.0145	0.0151	0.0157	0.0162
50.0	0.0139	0.0144	0.0150	0.0155
51.0	0.0132	0.0138	0.0143	0.0148
52.0	0.0126	0.0132	0.0137	0.0142
53.0	0.0121	0.0126	0.0131	0.0136
54.0	0.0116	0.0120	0.0125	0.0130
55.0	0.0110	0.0115	0.0120	0.0125
56.0	0.0106	0.0110	0.0115	0.0119
57.0	0.0101	0.0106	0.0110	0.0114
58.0	0.0097	0.0101	0.0105	0.0110
59.0	0.0093	0.0097	0.0101	0.0105
60.0	0.0089	0.0093	0.0097	0.0101

低濃度塩化物イオン滴定法

銀/硫化物イオン電極は、ハロゲン類のイオン標準液を使用した銀イオンサンプルの滴定および銀イオン標準液を使用したハロゲン類のイオンサンプルの滴定に使える、非常に高感度の終点検知器です。この低濃度塩化物イオン滴定は、その一例です。丁寧に作業を行った場合、滴定精度は、サンプルの総塩化物イオン濃度の ±0.1% となっています。

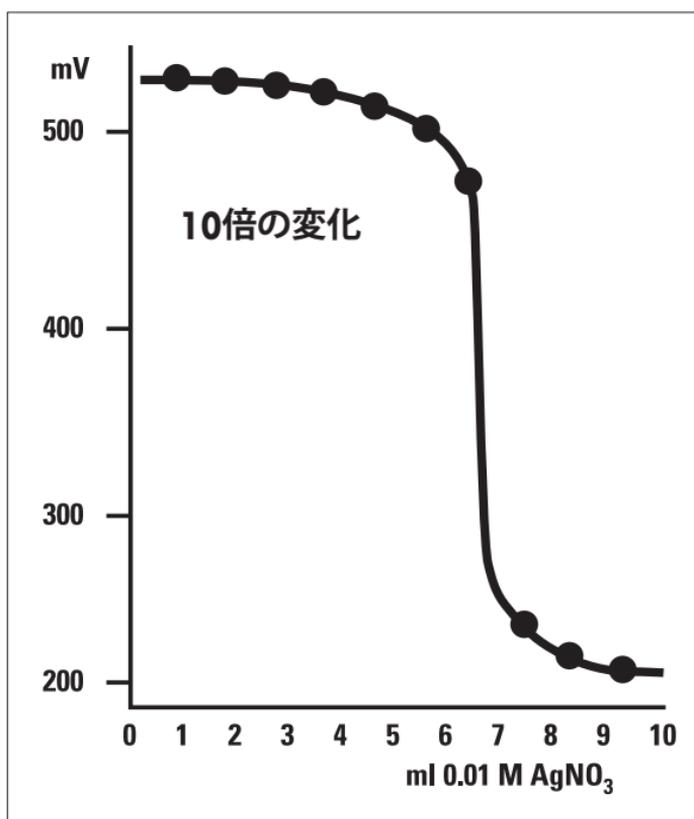



図 3 – 25 mL（希釈前）の 0.001 mol/L　塩化物イオンサンプルを 0.01 mol/L $AgNO_3$ で滴定したときの典型的な曲線

準備

1. 「電極の準備」の節に記載の通りに電極を準備します。
2. 電極をメーターに接続します。
3. 0.1 mol/L の銀イオン標準液を希釈して、サンプルの 10 ～ 20 倍の濃度の滴定剤を調製します。

滴定

1. 50 mL のサンプルを 150 mL ビーカーに注ぎます。電極をサンプルに浸し、溶液を十分に攪拌します。
2. Tx Excellence および G20 Compact 滴定装置に設定されている標準 EQP (当量点) テンプレートを使用して、当量点滴定を行います。滴定の EQP とは、滴定曲線のスロープが最大になる点 (変曲点) です。**図 3** を参照してください。
3. サンプルの濃度を次の式で計算します:

R (mol/L) = Q·C/m

Q = VEQ·c·TITER
VEQ = EQP での容量
c = 銀イオン滴定剤の公称濃度
TITER = 銀イオン滴定剤の滴定量
C = 1/z、z=1 (銀イオン滴定剤の当量数)
m = サンプルの容量

低濃度シアン化物イオン指示薬測定法

銀/硫化物イオン電極は、低濃度（下限 0.03 mg/L）のシアン化物イオン（CN^-）濃度の測定に使用できます。少量の $KAg(CN)_2$ を指示薬として溶液に加えます。$Ag(CN)_2^-$ は銀イオンとシアン化物イオンに解離し、電極ではその銀イオン濃度を測定します。イオン解離の程度は、遊離シアン化物イオン濃度によって決まるため、銀イオン濃度を測定することで、間接的にシアン化物濃度を測定できます。この方法では、硫化物イオンが干渉物質になりますが、カドミウムイオンを加えて沈殿させて除去することができます。銅、ニッケル、コバルト、または鉄などの金属イオンと錯体を形成したシアン化物イオンは、この方法で直接測定することはできません。これらの錯体は、ASTM 法 D 2036 第 12.2 節に従って蒸留することで分解できる場合があります。

準備

1. **「電極の準備」**の節に記載の通りに電極を準備します。電極をメーターに接続します。

2. 次の溶液を調製します。
   エチレンジアミン – 無水（純度 98% 以上）、ホルムアルデヒド除去用

   硝酸銀滴定剤 （1 mL = 1 mg CN^- に相当） - 5 g の試薬グレードの硝酸銀（$AgNO_3$）結晶を砕いて、150 ℃ で 1 時間乾燥させます。乾燥させた硝酸銀 3.265 g を 1 L 容量フラスコに入れ、マークの位置まで蒸留水で希釈し、溶液を十分に混ぜます。

   NaOH 希釈溶液 （シアン化物イオン標準液の希釈用） - 25 g の試薬グレードの水酸化ナトリウム（NaOH）を 1 L 容量フラスコに入れ、マークの位置まで蒸留水で希釈し、溶液を十分に混ぜます。

   シアン化銀カリウム （$KAg(CN)_2$） - 試薬グレードまたはそれと同等、電気めっき化学製品供給業者から入手可能

   指示薬 – 33 g の試薬グレードのリン酸水素二ナトリウム（Na_2HPO_4•$7H_2O$）と 80 mL の蒸留水を 100 mL 容量フラスコに入れ、溶液を 30 分間攪拌します。2.2 g の試薬グレードの水酸化ナトリウム（NaOH）、0.1 g のシアン化銀カリウム（$KAg(CN)_2$）、および 3.4 mL エチレンジアミン をフラスコに加え、すべて溶けるまで十分に攪拌します。マークの位置まで蒸留水で希釈し、溶液を十分に混ぜます。溶液の使用前に、沈殿がないか確認し、沈殿がある場合は取り除いてください。

シアン化カリウム - （1000 mg/L 原液、1 mL = 約 1 mg の CN^- に相当） 約 2 g の試薬グレードの水酸化ナトリウム（NaOH）と 2.51 g の試薬グレードのシアン化カリウム（KCN）を 1 L の蒸留水に溶かします。

注: KCN には強い毒性があります。接触または吸入を避けてください。

KCN 原液の標準化

1. 硝酸銀滴定剤で滴定を行い、KCN 原液を標準化します。ピペットで 20 mL の KCN 原液を 150 mL ビーカーに注ぎます。銀/硫化物イオン電極を溶液に浸し、溶液をゆっくり攪拌します。
2. Tx Excellence または G20 Compact 滴定装置に設定されている「EQP」テンプレートを変更し、当量点（EQP）滴定を実行します。当量点とは、滴定曲線のスロープが最大になる点（変曲点）です。この点に達するのに使われた容量は VEQ と呼ばれます。
3. 2 g の試薬グレードの NaOH を 1 L の蒸留水に溶かして、ブランク溶液（空サンプル用）を調製します。Tx Excellence または G20 Compact 滴定装置に設定されている「Blank with EQP」テンプレートを使用して、20 mL のブランク溶液の滴定を実行します。結果は、滴定装置にブランクの値として保存・設定されます。
4. 原液のシアン化物イオン濃度を次の式で計算します。

$$CN^- (mg/L) = (A - B) \cdot 1000 / C$$

A = シアン化物イオン溶液の滴定によって得られた VEQ（mL）
B = ブランク溶液の滴定によって得られたブランクの値（mL）
C = 滴定に使用したシアン化物イオン原液の容量（mL）

5. 原液は、強度が徐々に低下するため毎週標準化します。
6. 100 mg/L シアン化物イオン標準液は、原液を NaOH 希釈溶液で希釈して毎日調製します。100 mg/L の溶液を調製するには、ピペットで容量 V (mL) を 100 mL 容量フラスコに注ぎます。この容量 V は、次の式で計算します。ここで、D はシアン化物イオン原液の濃度（mg/L）と同じです。

V =10000 / D

7. 10 mg/L および 1 mg/L の標準液は、毎日 NaOH 希釈溶液を使用して段階希釈で調製します。さらにシアン化物イオン濃度が低い場合は、0.1 mg/L および 0.01 mg/L の標準液も調製することをお勧めします。

サンプル測定の準備

1. **「電極の準備」**の節に従って電極を準備します。電極をメーターに接続します。

2. 手順 7 で調製した 2 種類の濃度の標準液を使用します。標準液とサンプルは同じ温度にしてください。

イオンメーターを使用した指示薬測定法

注: メーターの使用方法の詳細については、メーターの取扱説明書を参照してください。

1. 100 mL の各標準液とサンプルをそれぞれ別々の 150 mL ビーカーに注ぎます。各ビーカーに 2 mL の指示薬を加え、溶液を十分に攪拌します。

2. 電極を蒸留水で洗浄し、水分をきれいな紙や布に吸わせて取り除き、最も濃度が低い標準液が入ったビーカーに浸して校正を始めます。測定値が安定したら、メーターの取扱説明書の手順に従って標準液の値が表示されるようにメーターを調整します。

3. 電極を蒸留水で洗浄し、水分を取り除き、次に2番目に濃度が低い標準液が入ったビーカーに浸して校正を始めます。測定値が安定したら、メーターの取扱説明書の手順に従って標準液の値が表示されるようにメーターを調整します。

4. 濃度が最も低い標準液から最も高い標準液まで順に、すべての標準液について手順 3 を繰り返します。スロープは濃度が10倍変化するごとに –116 ～ -122 mV となります。

5. 電極を蒸留水で洗浄し、水分を取り除き、サンプルに浸して測定を始めます。サンプルの濃度が表示されます。

mV 測定のメーターを使用した指示薬測定法

1. 100 mL の各標準液とサンプルをそれぞれ別々の 150 mL ビーカーに注ぎます。各ビーカーに 2 mL の指示薬を加え、溶液を十分に攪拌します。
2. 電極を蒸留水で洗浄し、水分をきれいな紙や布に吸わせて取り除き、最も濃度が低い標準液が入ったビーカーに浸して測定します。測定値が安定したら、標準液の濃度とそのmV値を記録します。
3. 電極を蒸留水で洗浄し、水分を取り除き、次に濃度が低い標準液が入ったビーカーに浸して測定します。測定値が安定したら、標準液の濃度とそのmV値を記録します。
4. 濃度が最も低い標準液から最も高い標準液まで順に、すべての標準液について手順 3 を繰り返します。
5. 片対数グラフ用紙を使用して、線形軸（縦）にmV値、対数軸（横）に標準液の濃度をとり、校正曲線を作成します。**図 2** を参照してください。
6. 電極を蒸留水で洗浄し、水分を取り除き、サンプルに浸して測定を始めます。測定値が安定したら、mV 値を記録します。
7. 手順 5 で作成した校正曲線を使用して、未知のサンプル濃度を特定します。

硫化物イオンの測定分析

直接校正法

ここで説明する測定法は、高濃度の硫化物イオンを測定する場合にお勧めします。すべてのサンプルは、電極の直線測定領域内にある必要があります。すなわち硫化物イオン濃度が 0.32 mg/L (1 x 10^{-5} mol/L) を超えていなければなりません。

準備

1. 「電極の準備」の節に記載の通りに電極を準備します。
2. 電極をメーターに接続します。
3. 標準液は、予測されるサンプルの濃度の範囲をカバーし、10倍の濃度差を持つ最低2種類以上を準備します。標準液は、分析の目的に合わせて任意の濃度単位で準備できます。

   測定をおこなう際、すべての標準液は、サンプルと同じ温度になるようにしてください。電極の反応に対する温度依存の詳細については、「温度依存」の節を参照してください。

   サンプルの総イオン強度が 0.1 mol/L 以上の場合は、サンプルと同様の組成と総イオン強度 (ただし硫化物イオンを除く) を持つ標準液を調製してください。

   硫化物イオン標準液を調製するときは、硫化物イオンの酸化を防ぐために、必ず脱気された水を使用してください。

   サンプルおよび標準液は、必ず硫化物イオン抗酸化溶液を使用して 1:1 の割合で希釈してください。たとえば、25 mL のサンプルには 25 mL の硫化物イオン抗酸化溶液を加えます。サンプル削減法を使用する場合を除き、硫化物イオンサンプルは、硫化物イオン抗酸化溶液を使用して 1:1 の割合で希釈してください。

注: 硫化物イオン抗酸化溶液を加えた状態でサンプルが保管されていた場合は、サンプルの測定前に硫化物イオン抗酸化溶液をさらに加えてはいけません。

一般的な硫化物イオンの校正曲線

直接校正法では、校正曲線は、メーターに構成させるか片対数グラフ用紙上で作成します。対数（横）軸の濃度に対して、電極で測定した標準液の電位を比例（縦）軸にデータをとります。曲線の直線領域では、校正曲線を決定するために最低限必要な標準液の種類は 2 種類です。非直線領域では、さらに多くの校正点が必要になります。

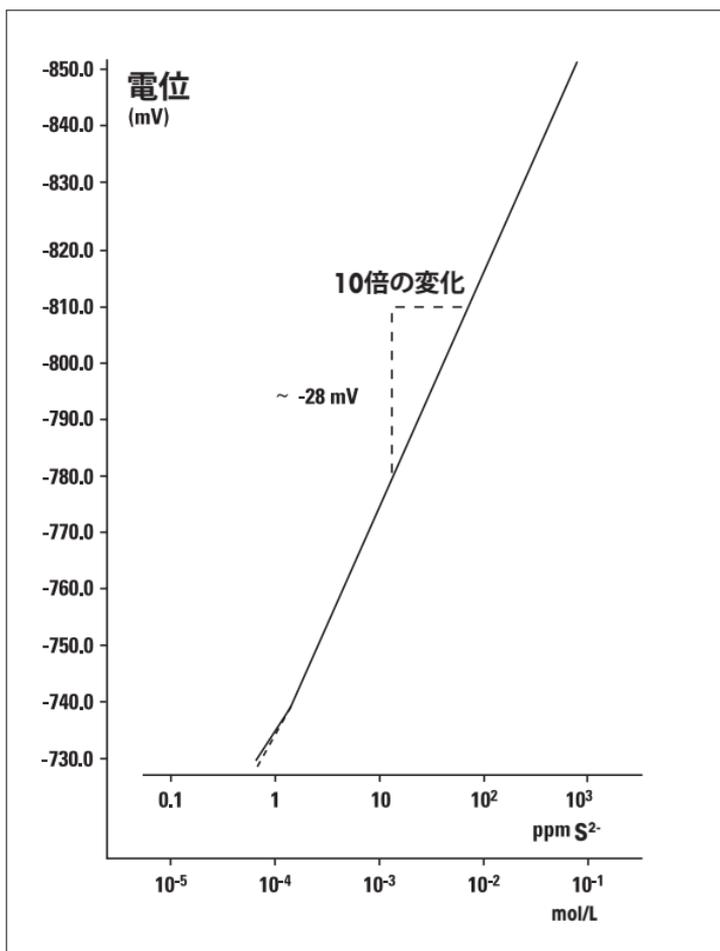



図 4 – 典型的な硫化物イオンの校正曲線

イオンメーターを使用した直接校正法

注: メーターの使用方法の詳細については、メーターの取扱説明書を参照してください。

1. 濃度が低い方の標準液 25 mL と硫化物イオン抗酸化溶液 25 mL を 150 mL ビーカーに注ぎ、溶液が均一に混ざるよう十分に攪拌します。
2. 電極を蒸留水で洗浄し、水分をきれいな紙や布に吸わせて取り除き、手順1で準備した標準液が入ったビーカーに浸して校正を始めます。測定値が安定したら、メーターの取扱説明書の手順に従って標準液の値が表示されるようにメーターを調整します。
3. 濃度が高い方の標準液 25 mL と硫化物イオン抗酸化溶液 25 mL を別の 150 mL ビーカーに注ぎ、溶液が均一に混ざるよう十分に攪拌します。
4. 電極を蒸留水で洗浄し、水分を取り除き、手順3で準備した標準液が入ったビーカーに浸して校正を始めます。測定値が安定したらメーターの取扱説明書の説明に従って今の標準液の値が表示されるようにメーターを調整します。
5. 得られた結果からスロープ値を計算（高濃度ー低濃度）します。標準液が 20 ～ 25 ℃ の場合、スロープは -25 ～ -30 mV になります。
6. 25 mL のサンプルと 25 mL の硫化物イオン抗酸化溶液を 150 mL ビーカーに注ぎ、溶液を十分に攪拌します。

   注: 硫化物イオン抗酸化溶液を加えた状態でサンプルが保管されていた場合は、サンプルの測定前に硫化物イオン抗酸化溶液をさらに加えてはいけません。
7. 電極を蒸留水で洗浄し、水分を取り除き、サンプルに浸し測定を開始します。サンプルの濃度がメーターに表示されます。

注: 標準液またはサンプルと硫化物イオン抗酸化溶液の比が変わらなければ、これより少量の溶液でも構いません。たとえば、20 mL の標準液またはサンプルには、20 mL の硫化物イオン抗酸化溶液を加えます。

mV 測定のメーターを使用した直接校正法

1. メーターを mV モードに設定します。
2. 濃度が低い方の標準液 25 mL と硫化物イオン抗酸化溶液 25 mL を 150 mL ビーカーに注ぎ、溶液が均一に混ざるよう十分に攪拌します。
3. 電極を蒸留水で洗浄し、水分をきれいな紙や布に吸わせて取り除き、手順2で準備した標準液が入ったビーカーに浸して測定を始めます。測定値が安定したら、標準液の濃度とそのmV値を記録します。
4. 次に濃度が高い方の標準液 25 mL と硫化物イオン抗酸化溶液 25 mL を 150 mL ビーカーに注ぎ、溶液を十分に攪拌します。
5. 電極を蒸留水で洗浄し、水分を取り除き、手順4で準備した標準液が入ったビーカーに浸して測定を始めます。測定値が安定したら、標準液の濃度とそのmV 値を記録します。
6. 片対数グラフ用紙を使用して、線形軸（縦）にmV値、対数軸（横）に標準液の濃度をとり、校正曲線を作成します。
7. 25 mL のサンプルと 25 mL の硫化物イオン抗酸化溶液を 150 mL ビーカーに注ぎ、溶液を十分に攪拌します。

   注: 硫化物イオン抗酸化溶液を加えた状態でサンプルが保管されていた場合は、サンプルの測定前に硫化物イオン抗酸化溶液をさらに加えてはいけません。
8. 電極を蒸留水で洗浄し、水分を取り除き、サンプルに浸して測定を始めます。測定値が安定したら、mV 値を記録します。
9. 手順 6 で作成した校正曲線を使用して、未知のサンプル濃度を特定します。

硫化物イオン滴定法

硫化物イオンサンプルを測定する場合には、滴定を推奨します。硫化物イオン濃度が 0.32 mg/L (1 x 10^{-5} mol/L) 未満の溶液で正確な結果を得るには、測定は滴定で行う必要があります。

硫化物イオンの滴定は、過塩素酸鉛標準液を使用して行うことができます。
硫化物イオンの滴定では、硫化物イオンの濃度が低くても非常に鋭い終点が得られます。丁寧に作業を行った場合、滴定精度は、サンプルの総硫化物イオン濃度の ± 0.1% となっています。

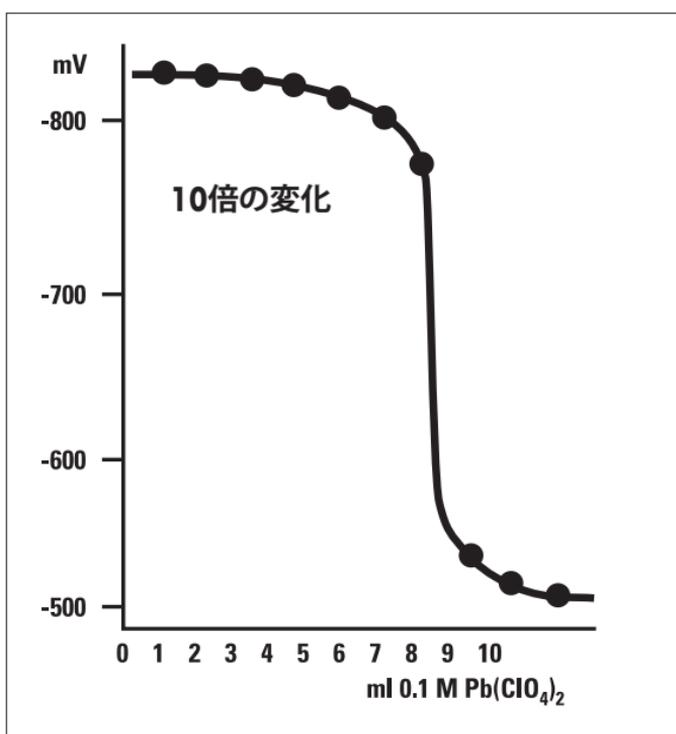



図 5 – 25 mL (希釈前) の 0.03 mol/L の硫化物イオンサンプルを 0.01 mol/L $Pb(ClO_4)_2$ で滴定したときの典型的な曲線

準備

1. **「電極の準備」**の節に記載の通りに電極を準備します。
2. 電極を滴定装置に接続します。
3. 0.1 mol/L の過塩素酸鉛標準液を希釈して、濃度がサンプルの 10 ～ 20 倍の鉛イオン滴定剤を調製します。

滴定

1. 50 mL のサンプル（すでに硫化物イオン抗酸化溶液を使用して 1:1 の割合で希釈されているもの）を 150 mL ビーカーに注ぎます。電極をサンプルに浸し、溶液を十分に攪拌します。
2. Tx Excellence および G20 Compact 滴定装置に設定されている EQP （当量点）テンプレートを変更し、当量点滴定を実行します。EQP とは、滴定曲線のスロープが最大になる点（変曲点）です。**図 5** を参照してください。
   サンプルの濃度を次の式で計算します。

R (mol/L) = Q·C/m

Q = VEQ·c·TITER
VEQ = EQP での容量
c = 鉛イオン滴定剤の公称濃度
TITER = 鉛イオン滴定剤の滴定量
C = 1/z、z=1（鉛イオン滴定剤の当量数）
m = サンプルの容量

サンプル削減法

サンプル削減法は、硫化物イオンの測定を不定期に行う場合にお勧めします。この方法では、容易に酸化されてしまう硫化物イオン標準液ではなく、銀イオン標準液が使用できるためです。ただし、サンプルには、銀イオンと反応するイオン（ハロゲン化合物イオン、硫化物イオン抗酸化溶液など）が含まれていてはなりません。測定をおこなう際、すべての標準液は、サンプルと同じ温度になるようにしてください。濃度単位は、すべてモル/リットル（mol/L）です。

準備

注: この方法を使用する場合は、サンプルを硫化物イオン抗酸化溶液で希釈してはいけません。

1. **「電極の準備」**の節に記載の通りに電極を準備します。
2. 電極をメーターに接続します。
3. 0.1 mol/L の硝酸銀標準液を希釈して、サンプルで予測される硫化物イオン濃度の 50～100% の濃度を持つ銀イオン標準液を調製します。標準液 100 mL あたり 2 mL の ISA（品番 51344760）を加えます。
4. **「電極の機能チェック（スロープ）」**の節の手順に従って、電極のスロープを特定します。
5. 電極を蒸留水で洗浄します。

イオンメーターを使用したサンプル削減法

注: 詳細については、メーターの取扱説明書を参照してください。

1. 100 mL の銀イオン標準液をビーカーに注ぎます。電極を蒸留水で洗浄し、水分をきれいな紙や布に吸わせて取り除き、標準液に浸します。溶液を十分に攪拌します。
2. 校正を開始し、測定値が安定したら、メーターの取扱説明書の手順に従って標準液の値が表示されるようにメーターを調整します。
3. ピペットで 10 mL の硫化物イオンサンプルを銀イオン標準液に加えます。溶液を十分に攪拌します。
4. 測定を開始し測定値が安定したら、サンプル濃度を記録します。

mV 測定のメーターを使用したサンプル削減法

1. メーターを mV モードに設定します。
2. 100 mL の銀イオン標準液をビーカーに注ぎます。電極を蒸留水で洗浄し、水分をきれいな紙や布に吸わせて取り除き、標準液に浸します。溶液を十分に攪拌します。
3. 測定を開始し、測定値が安定したら、mV 値を記録します。
4. ピペットで 10 mL の硫化物イオンサンプルを銀イオン標準液に加えます。溶液を十分に攪拌します。
5. 測定を開始し測定値が安定したら、mV 値を記録します。
6. 手順5で得た mV 測定値から手順3で得た測定値を差し引いて、電位の変化 ΔE を計算します。
7. **表 6** を使用して、ΔE に対応する Q （濃度比）の値を特定します。元のサンプル濃度を特定するには、サンプルの硫化物濃度をモル/リットル（mol/L）単位で計算します:

$$\mathbf{C_{サンプル} = 0.5\,Q \cdot C_{標準液}}$$

$C_{標準液}$ = 銀イオン標準液の濃度（mol/L）
$C_{サンプル}$ = サンプルの濃度
Q = **表 6** から得られた濃度比の値

表 6 – サンプル削減法の濃度比 Q の値

ΔE	濃度比			
	-28.6	**-29.1**	**-29.6**	**-30.1**
5.0	0.503	0.487	0.472	0.458
5.2	0.539	0.523	0.507	0.493
5.4	0.575	0.558	0.542	0.527
5.6	0.610	0.593	0.576	0.561
5.8	0.645	0.628	0.611	0.595
6.0	0.680	0.662	0.645	0.629
6.2	0.715	0.696	0.679	0.662
6.4	0.749	0.730	0.712	0.695
6.6	0.783	0.764	0.745	0.728
6.8	0.817	0.797	0.778	0.761
7.0	0.851	0.830	0.811	0.793
7.2	0.884	0.863	0.843	0.825
7.4	0.917	0.896	0.876	0.857
7.6	0.950	0.928	0.908	0.888
7.8	0.982	0.960	0.939	0.920
8.0	1.014	0.992	0.971	0.951
8.2	1.046	1.024	1.002	0.982
8.4	1.078	1.055	1.033	1.012
8.6	1.109	1.086	1.064	1.043
8.8	1.141	1.117	1.094	1.073
9.0	1.172	1.148	1.124	1.103
9.2	1.202	1.178	1.154	1.133
9.4	1.233	1.208	1.184	1.162
9.6	1.263	1.238	1.214	1.191
9.8	1.293	1.268	1.243	1.221
10.0	1.323	1.297	1.272	1.249
10.2	1.352	1.326	1.301	1.278
10.4	1.381	1.355	1.330	1.306
10.6	1.410	1.384	1.358	1.334
10.8	1.439	1.412	1.386	1.362
11.0	1.468	1.441	1.414	1.390
11.2	1.496	1.469	1.442	1.418
11.4	1.524	1.497	1.470	1.445
11.6	1.552	1.524	1.497	1.472
11.8	1.580	1.552	1.524	1.499
12.0	1.607	1.579	1.551	1.526
12.2	1.634	1.606	1.578	1.552
12.4	1.661	1.633	1.605	1.579
12.6	1.688	1.659	1.631	1.605
12.8	1.715	1.685	1.657	1.631
13.0	1.741	1.712	1.683	1.656
13.2	1.767	1.737	1.709	1.682
13.4	1.793	1.763	1.734	1.707
13.6	1.819	1.789	1.759	1.732
13.8	1.844	1.814	1.784	1.757
14.0	1.870	1.839	1.809	1.782
14.2	1.895	1.864	1.834	1.806
14.4	1.920	1.889	1.859	1.831
14.6	1.944	1.913	1.883	1.855
14.8	1.969	1.938	1.907	1.879
15.0	1.993	1.962	1.931	1.903
15.5	2.053	2.021	1.990	1.961
16.0	2.112	2.080	2.048	2.019
16.5	2.169	2.137	2.105	2.076
17.0	2.226	2.193	2.161	2.131

ΔE	濃度比			
	-28.6	**-29.1**	**-29.6**	**-30.1**
17.5	2.281	2.248	2.215	2.185
18.0	2.335	2.302	2.269	2.239
18.5	2.388	2.355	2.322	2.291
19.0	2.440	2.406	2.373	2.342
19.5	2.491	2.457	2.424	2.393
20.0	2.541	2.507	2.473	2.442
20.5	2.590	2.556	2.522	2.491
21.0	2.638	2.604	2.570	2.538
21.5	2.685	2.651	2.617	2.585
22.0	2.731	2.697	2.663	2.631
22.5	2.777	2.742	2.708	2.676
23.0	2.821	2.786	2.752	2.720
23.5	2.864	2.829	2.795	2.763
24.0	2.907	2.872	2.837	2.805
24.5	2.949	2.914	2.879	2.847
25.0	2.990	2.954	2.920	2.888
25.5	3.030	2.995	2.960	2.928
26.0	3.069	3.034	2.999	2.967
26.5	3.107	3.072	3.038	3.006
27.0	3.145	3.110	3.076	3.044
27.5	3.182	3.147	3.113	3.081
28.0	3.218	3.183	3.149	3.117
28.5	3.254	3.219	3.185	3.153
29.0	3.289	3.254	3.220	3.188
29.5	3.323	3.288	3.254	3.222
30.0	3.356	3.322	3.288	3.256
31.0	3.421	3.387	3.353	3.321
32.0	3.483	3.449	3.416	3.384
33.0	3.543	3.509	3.476	3.445
34.0	3.601	3.567	3.534	3.503
35.0	3.656	3.623	3.590	3.560
36.0	3.709	3.676	3.644	3.614
37.0	3.760	3.728	3.696	3.666
38.0	3.809	3.777	3.745	3.716
39.0	3.856	3.824	3.793	3.764
40.0	3.901	3.870	3.839	3.811
41.0	3.944	3.914	3.884	3.855
42.0	3.986	3.956	3.926	3.898
43.0	4.026	3.996	3.967	3.940
44.0	4.064	4.035	4.007	3.979
45.0	4.101	4.073	4.045	4.018
46.0	4.137	4.109	4.081	4.055
47.0	4.171	4.143	4.116	4.090
48.0	4.203	4.177	4.150	4.124
49.0	4.235	4.209	4.182	4.157
50.0	4.265	4.239	4.213	4.188
51.0	4.294	4.269	4.243	4.219
52.0	4.322	4.297	4.272	4.249
53.0	4.349	4.324	4.300	4.277
54.0	4.374	4.351	4.327	4.304
55.0	4.399	4.376	4.352	4.330
56.0	4.423	4.400	4.377	4.355
57.0	4.446	4.423	4.401	4.380
58.0	4.467	4.446	4.424	4.403
59.0	4.488	4.467	4.446	4.425
60.0	4.509	4.488	4.467	4.447

5. 電極の特性

電極の反応

片対数グラフ用紙の対数軸（横）に取った銀イオン濃度に対して、比例軸(縦)に取った電極電位は、濃度が 10^{-6} mol/L に達するまでは、10倍の濃度変化につき約 54 ～ 60 mV のスロープの直線になります。**図 2** を参照してください。

片対数グラフ用紙の対数軸（横）に取った硫化物イオン濃度に対して、比例軸(縦)に取った電極電位は、濃度が 10^{-5} mol/L に達するまでは、10倍の濃度変化につき約 -25 ～ -30 mV のスロープの直線になります。**図 4** を参照してください。

電極の反応（測定される電位の値が99%安定するまで）に要する時間は、電極の直線測定範囲内の濃度では、1 分未満です。電極の直線測定範囲を下回る濃度では、反応時間は濃度によって異なり、濃度が比較的高い溶液では数秒、検知限界の下限に近い溶液では数分を要することがあります。**図 6** を参照してください。

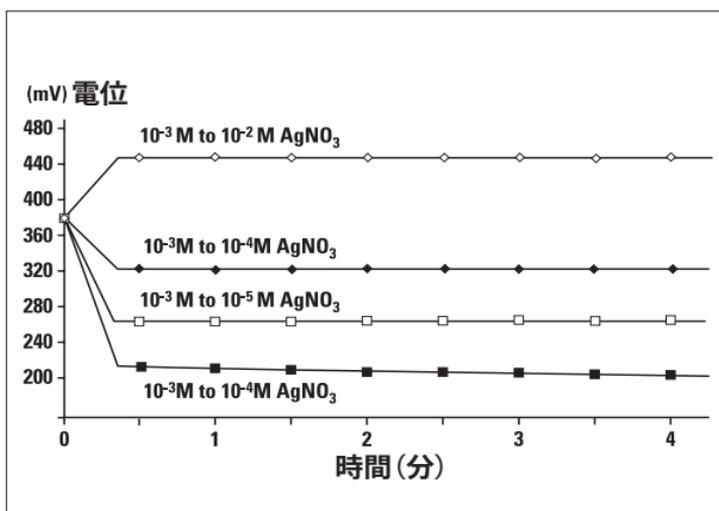



図 6 – 典型的な電極の反応

再現性

再現性は、温度変化、ドリフト、ノイズなどの要因による影響を受けます。電極のスペック測定範囲内では、濃度による再現性への影響はありません。1 時間ごとに校正を行った場合、銀イオンは ± 2%、硫化物イオンは ± 4% の直接校正測定法による値の再現性が得られます。

温度依存

電極電位は温度変化の影響を受けるため、サンプルと標準液の温度差は ±1 ℃ 内に収めてください。濃度 10^{-3} mol/L では、温度差 1 ℃ ごとに、銀イオン測定の場合は 2%、硫化物イオン測定の場合は 4% の誤差が生じます。比較電極の絶対電位は、溶解度平衡が温度に依存するため、温度変化に伴って変化します。銀/硫化物イオンのどちらを測定する際も電極のスロープはネルンストの式の S（スロープ、傾き；51ページ参照）で示されているように温度ともに変化します。表 7 ではそれぞれの温度におけるスロープの理論上の値を示しています。温度が変化した場合は、電極を再校正しなければなりません。

電極は、 0 ～ 100 ℃ の間で温度平衡に達していれば使用できます。標準液、サンプル、電極の電解液などが大幅に異なる温度で準備・保管されていた場合は、測定時はすべてが同じ温度になるまで測定しないでください。液温が80 ℃ を超える場合は、電極を時々休ませ、測定し続けないようにしてください。

硫化物イオンの測定に比較電解液 A を使用すると、液絡部の拡散電位を最小限に抑え、温度および反応時間に関して最適な条件が得られます。比較電解液 A では、S^{2-}.濃度 3×10^{-5} mol/L が等電位点となります。
銀イオンの測定に比較電解液 Cを使用すると、温度および反応時間に関して最適な条件が得られます。比較電解液 C では、Ag^{+} 濃度 2×10^{-3} mol/L が等電位点となります。

等電位点は、電極電位が温度に左右されない濃度です。どちらの電解液を使用しても等電位点が分かっているため、perfectION™ comb Ag/S_2 複合イオン電極は、イオン測定の自動温度補償が可能なメーターで使用することができます。等電位点をプログラムしてサンプルに ATC プローブ(温度センサ)を使って測定すると、温度が変化してもメーターによって校正曲線のスロープが自動調整されるため、より正確な測定結果が得られます。

表 7 –理論的スロープと温度値

温度 (° C)	銀イオン測定のスロープ (mV)	硫化物イオン測定のスロープ (mV)
0	54.2	- 27.1
10	56.2	- 28.1
20	58.2	- 29.1
25	59.2	- 29.6
30	60.1	- 30.1
40	62.1	- 31.1
50	64.1	- 32.1

干渉物質

銀イオンサンプルに水銀が存在してはいけません。また、HgS および Hg_2S は水溶性がほぼなく、水銀は硫化物イオンサンプル中に存在しません。食物および生体サンプルに含まれるタンパク質は、銀イオンの測定に干渉、影響します。干渉物質となるタンパク質は、1 mol/L の HNO_3 で溶液を pH 2 ～ 3 に酸性化して除去することができます。電極のメンブランは H_2O_2 によって酸化されてしまいます。

電極は高濃度の干渉イオンに触れると、不安定になり、反応が遅くなることがあります。この場合は、電極を 0.2 mol/L の硝酸銀溶液に 30 分間浸して、通常の性能を回復させてください。

pH 依存

アンモニアが含まれていない塩基性溶液中では、銀イオンは水酸化イオンと反応して Ag_2O の沈殿物を形成します。この反応は、溶液を微酸性に保つことにより防ぐことができます。必要に応じて、1 mol/L の HNO_3 を使用して、銀イオン溶液のpH を pH 8 未満に調整してください。

水素イオンは硫化物イオンと錯体を形成し二硫化物イオン（HS^-）および硫化水素（H_2S）になります。pH が低いほど、錯体を形成する硫化物イオンの量は増加します。酸性溶液中では、硫化物化合物は主に H_2S の形で存在します。弱酸から弱塩基の pH 範囲（最高約 pH 12 まで）では、ほぼすべての硫化物イオンが HS^- の形になります。
硫化物化合物は強塩基性溶液中でのみ、ほとんどが遊離イオン（S^{2-}）として存在することができます。すべてのサンプルおよび標準液に硫化物イオン抗酸化溶液を加えることで、S^{2-} を遊離イオンとして保つことができます。

錯体形成

銀イオンおよび硫化物イオンのどちらについても、総濃度（C_t）は、溶液中の遊離イオン（C_f）と錯イオン（C_b）から成ります:

$$C_t = C_f + C_b$$

電極は遊離イオンにのみ反応するため、溶液中に錯化剤が存在すると、銀イオンまたは硫化物イオンの測定される濃度の値は低くなります。錯化剤が存在する状況での銀イオンの測定には、既知量添加法を使用することをお勧めします。

銀イオンは、EDTA やその他のキレート剤、アンモニア、チオ硫酸塩、シアン化合物などの一般的な化合物を含む多種のイオンと錯体を形成します。

硫化物イオンは、水素イオンと錯体を形成します（HS^- および H_2S）。また、硫化物イオンは、元素としての硫黄、スズイオン、アンチモンイオン、およびヒ素イオンと水溶性の錯体を形成します。

測定の理論

銀/硫化物イオン電極は、検知部が電極ステムに直接接続されています。銀イオンまたは硫化物イオンのいずれかを含む溶液に検知部が接触すると、電極電位が検知膜をはさんで発生します。
この電位は溶液中の遊離銀イオンまたは遊離硫化物イオンの濃度によって異なり、デジタル pH/mV メーターまたは イオンメーターで一定に設定されている比較電極の電位に対して測定されます。
溶液中の銀/硫化物イオンの濃度に対応する測定電位は、ネルンストの式で表されます。

$$E = E_o + S \cdot \log(A)$$

E = 測定電位
E_o = 標準電位 (一定)
A = 溶液中の銀/硫化物イオンの活量
S = 電極のスロープ (銀イオンの場合は濃度が10倍変化するごとに約 57 mV、硫化物イオンの場合は濃度が10倍変化するごとに約 27 mV)

A は、溶液中の遊離銀イオンまたは遊離硫化物イオンの活量、すなわち「有効濃度」です。銀イオンまたは硫化物イオンの活量は、遊離銀イオンまたは遊離硫化物イオンの濃度 C_f と活量係数 y_i の積という関係になっています。

$$A = y_i \cdot C_f$$

イオン活量係数は変化し、総イオン強度に大きく左右されます。イオン強度は次のように定義されています:

$$\text{イオン強度} = 1/2 \sum (C_i Z_i^2)$$

C_i = イオン i の濃度
Z_i = イオン i の電荷

Σ は溶液中の全種類のイオンの合計を表す。
銀/硫化物イオン以外の総イオン強度が高く、検知するイオンすなわち銀/硫化物イオン濃度に対して変化しない場合は、活量係数は一定で、活量は濃度に直接比例します。銀イオン以外のイオン強度を高くし一定にするために、すべての銀イオン標準液およびサンプルにイオン強度調整剤 (ISA) を加えます。また、硫化物イオン標準液およびサンプルには、酸化を防ぎ、水素イオンから硫化物イオンを遊離させ、硫化物イオン以外のイオン強度を調整するために、硫化物イオン抗酸化溶液を加えます。

銀イオンまたは硫化物イオンに対する電極の反応に干渉するイオンを含んでいなければ、他の溶液を使用することもできます。サンプルのイオン強度が高い (0.1 mol/L を超える) 場合は、サンプルと同様の組成とイオン強度 (銀イオンもしくは硫化物イオンを除く) を持つ標準液を調製してください。

比較電極の条件も考慮する必要があります。電極を溶液につけると、2種類の組成の異なる溶液 (比較電解液とサンプル・標準液) が接触するため電位差が発生します。その電位は、2 種類の溶液中のイオンの相互拡散によって生じるもので、拡散電位と呼ばれています。これは、イオンの拡散の速度が種類によって異なるため、電荷の拡散が溶液界面で不均等になるのが原因です。したがって、測定を行う際は、この拡散電位が電極を標準液に浸したときとサンプルに浸したときで同じでなければなりません。さもなければ、拡散電位の違いが、測定している特定イオンすなわち銀か硫化物イオンの測定電位の誤差として現れます。

perfectION™ 用比較電解液は、比較電極に求められる条件を満たすよう特別に調製されています。この電解液は、その陽イオンと陰イオンがほぼ同じ速さでサンプルに拡散するようなっています。それにより正電荷と負電荷の移動による拡散電位の発生が最小限に抑えられます。

6. トラブルシューティング

下記の順番に従って問題を特定してください。円滑にトラブルシューティングを行うために、測定用機器と工程の確認は、メーター、電極、サンプル、および測定方法の 4 つの部分に分けられています。

メーター/滴定装置

メーター/滴定装置は、測定エラーの原因として最も簡単に判別できる部分です。メーター/滴定装置の取扱説明書の指示に従ってください。

電極

1. 電極を蒸留水で十分に洗浄します。
2. **「電極の機能チェック（スロープ）」**の節の手順に従って、電極の機能を確認します。
3. 電極が本来のスロープで反応しない場合は、**「測定のヒント」**の節を参照してください。**「電極の保管とメンテナンス」**の節に記載の通りに、電極を十分に洗浄します。電極内の電解液を排出し、新しい電解液で満たします。
4. **「電極の機能チェック（スロープ）」**の節の手順を繰り返します。
5. ここで電極が正常に正しいスロープで反応しても、測定時の問題が解決されない場合は、サンプルに干渉物質または錯化剤が含まれているか、測定方法の選定が不適切である可能性があります。
6. 不具合のある電極として交換する前に、この取扱説明書を見直し、電極を十分に洗浄してください。電極を正しく準備し、適切な電解液、ISA または硫化物イオン抗酸化溶液、および標準液を使用し、サンプルに合った正しい測定方法を選定して、**「トラブルシューティング チェックリスト」**の節を確認してください。

サンプル/アプリケーション

測定結果は、標準液の質によって大きく左右されます。問題が発生した場合は、必ず新しい標準液を調製してください。こうすることで、何時間もかけて不必要なトラブルシューティングを行わずに済む場合があります。標準液が原因となる理由として、汚染された標準液、不正確な希釈、質の悪い蒸留水、濃度の計算間違いなどが考えられます。

標準液を調製する最善の方法は段階希釈です。銀イオンおよび硫化物イオンの**「直接校正法」**の節を参照してください。電極およびメーターが標準液では機能しても、実際のサンプルで機能しないことがあります。このような場合は、サンプルの組成（干渉物質の存在とそれによる測定への影響）、または温度依存による影響がないか確認してください。**「サンプルの条件」**、**「温度依存」**、および**「干渉物質」**の節を参照してください。

測定方法

問題が解決されない場合は、測定方法を見直してください。校正および測定の節を見直し、適切な方法を選定しているか確認してください。また、測定する銀/硫化物イオンの濃度が電極の検知できる測定範囲内にあることを確認してください。

測定方法が実際のサンプルの条件に適しているか確認してください。直接測定法が必ずしも最善の方法とは限りません。
大量の錯化剤が存在する場合は、**既知量添加法**が最善です。サンプルの粘性が高い場合は、サンプル添加法によって問題が解決することがあります。低濃度のサンプルを測定する場合は、**「低濃度測定法」**の節の手順に従ってください。

トラブルシューティング チェックリスト

現象: 測定値が範囲外

電極が詰まっているか汚れている – **「電極のメンテナンス」**の節の洗浄の手順を参照してください。

電極の液絡部が乾いている – 電極キャップを押し下げて、電極から電解液数滴を流出させてください。

比較電極電解液が十分でない – 電極の注入口まで新しい電解液で満たしてください。詳細については、**「電極の準備」**の節を参照してください。.

メンブランに気泡が付着している – 電極の側面を軽くたたいて気泡を取り除いてください。

電極が溶液に浸されていない – 電極を溶液に浸してください。

電極がメーターに正しく接続されていない – 電極をメーターに接続しているケーブルを抜き、接続しなおしてください。

メーター/滴定装置に不具合がある – メーター/滴定装置の取扱説明書を参照してください。

現象: スロープが低い、またはスロープがない

比較電極電解液が十分でない – 電極の注入口まで新しい電解液で満たしてください。

電極が詰まっているか汚れている – **「電極のメンテナンス」**の節の洗浄手順を参照してください。

電極の液絡部が乾いている – 電極キャップを押し下げて、電極から電解液数滴を流出させてください。

標準液が汚染されているか、正しく調製されていない – 新しい標準液を調製してください。

ISA または硫化物イオン抗酸化溶液が使用されていない – 銀イオンの測定では、すべての標準液およびサンプルに ISA を加える必要があります。硫化物イオンの測定では、サンプル削減法を使用する場合を除き、標準液およびサンプルに硫化物イオン抗酸化溶液を加える必要があります。
ISA および硫化物イオン抗酸化溶液については、**「必要な器具・試薬」**および**「測定分析法」**の節を参照してください。

電極が干渉物質にさらされた– **「電極のメンテナンス」**の節の洗浄手順を参照してください。

現象: 硫化物イオン測定のスロープが高い

硫化物イオンが酸化されている - 硫化物イオン標準液を調製するときは、硫化物イオンの酸化を防ぐために、必ず脱気水を使用してください。

現象: 測定値にノイズが多い、または測定値が不安定（安定しない、急速に変化する）

比較電解液が十分でない - 電極の注入口まで新しい電解液で満たしてください。

電極が詰まっているか汚れている - **「電極のメンテナンス」**の節の洗浄手順を参照してください。

電極の液絡部が乾いている - 電極キャップを押し下げて、電極から電解液数滴を流出させてください。

ISA または硫化物イオン抗酸化溶液が使用されていない – 銀イオンの測定では、すべての標準液およびサンプルに ISA を加える必要があります。硫化物イオンの測定では、サンプル削減法を使用する場合を除き、標準液およびサンプルに硫化物イオン抗酸化溶液を加える必要があります。
ISA および硫化物イオン抗酸化溶液については、**「必要な器具・試薬」**および**「測定分析法」**の節を参照してください。

メンブランに気泡が付着している – 電極の側面を軽くたたいて気泡を取り除いてください。

メーター/滴定装置またはスターラーが正しく接地されていない – メーター/滴定装置およびスターラーが正しく接地されているか確認してください。

メーター/滴定装置に不具合がある – メーター/滴定装置の取扱説明書を参照してください。

現象: 電極の機能には問題がないが、 測定値が不適正

標準液が汚染されているか、正しく調製されていない – 新しい標準液を調製してください。

片対数グラフ用紙のスケールが間違っている - **「直接校正法」**の節を参照してください。

プラス・マイナスの符号が正しくない – mV 値の符号が正しく記録されていることを確認してください。

使用単位が間違っている – 適切な換算係数を適用してください。
銀イオンの測定の場合: 10^{-3} mol/L = 107.9 mg/L
硫化物イオンの測定の場合: 10^{-3} mol/L = 32.06 mg/L

サンプルに錯化剤が存在する – 既知量添加法または滴定法を使用する。

ISA または硫化物イオン抗酸化溶液を標準液に加えたが、サンプルには加えていない – すべての標準液およびサンプルに ISA または硫化物イオン抗酸化溶液を同じ割合で加えてください。

現象: ドリフト
（測定値が一方向にゆっくり変化）

比較電解液が十分でない – 電極の注入口まで新しい電解液で満たしてください。

電極が詰まっているか汚れている - **「電極のメンテナンス」**の節の洗浄手順を参照してください。

電極の液絡部が乾いている - 電極キャップを押し下げて、電極から電解液数滴を流出させてください。

サンプルと標準液の温度が異なる – 測定前に、溶液が室温になるまで待ってください。

使用した比較電解液が間違っている - 「電極の準備」の節を参照して、電極に正しい比較電解液が満たされていることを確認してください。

硫化物イオンが酸化されている - 硫化物イオン標準液を調製するときは、硫化物イオンの酸化を防ぐために、必ず脱気水を使用してください。サンプル削減測定法を使用する場合を除き、硫化物イオンサンプルは、硫化物イオン抗酸化溶液を使用して1:1 の割合で希釈してください。

溶解している物質の合計濃度が 1 mol/L を超えている – 溶液を希釈してください。

メーターまたはスターラーが正しく接地されていない – メーターまたはスターラーに接地の問題がないか確認してください。

スターラーが発熱している – スターラーとビーカーの間に熱を遮断するものをはさんでください。

7. 注文情報

品名	注文番号
銀/硫化物イオン複合電極（perfectION™ comb Ag^{+}/S^{2-} 用 BNC コネクタ付き）:	**51344700**
銀/硫化物イオン複合電極（perfectION™ comb Ag^{+}/S^{2-} 用 Lemo コネクタ付き）:	**51344800**
イオン電解液 B:	**51344751**
イオン電解液 C（銀イオンの精密測定用）:	**51344752**
イオン電解液 A（硫化物イオンの精密測定用）:	**51344750**
銀イオン標準液 1000 mg/L:	**51344770**
硫化物イオン標準液 1000 mg/L:	**51344781**
固体メンブラン用 イオン強度調整剤　ISA:	**51344760**

8. 電極の仕様

メンブラン（膜）の種類

固体

濃度範囲

銀:　　10^{-7} ～ 1 mol/L (0.01 ～ 108’000 mg/L)
硫化物: 10^{-7} ～ 1 mol/L (0.003 ～ 32’000 mg/L)

pH 範囲

pH 2 ～ 12

温度範囲

0 ～ 80 ° C（連続使用の場合）
80 ～ 100 ° C（断続的使用の場合）

電極抵抗

1 MΩ 未満

再現性

銀　　± 2%
硫化物 ± 4%

寸法

シャフト長:　110 mm
シャフト径:　13 mm
キャップ直径: 16 mm
ケーブル長:　1.2 m

* 仕様は予告なく変更されることがあります。